

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/52
H01M 4/26 H01M 4/32
H01M 10/30

[21] 申请号 98104495.6

[43]公开日 1998年10月7日

[11] 公开号 CN 1195204A

[22]申请日 98.2.20

[30]优先权

[32]97.3.27 [33]JP[31]075399/97

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 林 圣 富冈克行

森下展安 生驹宗久

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

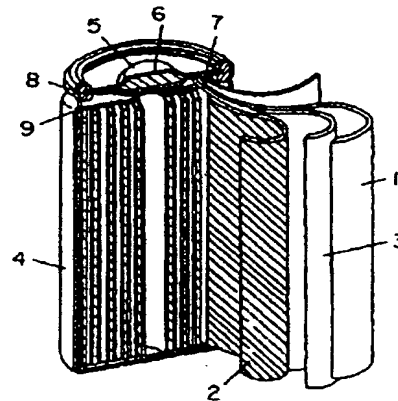
代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 蓄电池及其制造方法

[57]摘要

本发明提供了在较广温度范围内具有高容量，而且具有良好放电与充电循环使用寿命的蓄电池。这种蓄电池具备镍正极、负极和电解材料，前述的镍正极包含导电性载体和被附着于前述载体的氢氧化镍粉末。氢氧化镍粉末具有 X 射线衍射峰中 (001) 面的半宽度在 0.65 度以下、且前述 (001) 面的 (峰强度 / 半宽度) 值在 10,000 以上的结晶性。前述的镍正极包含 (a) 被固溶于前述氢氧化镍粉末中的至少一种选自钴、镉、锌以及镁的元素，(b) 至少一种选自钇、镧、铈、铟、锡、钡、钙以及铍的元素。



(BJ)第 1456 号

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

此外，使用了在具有上述结晶性的氢氧化镍粉末中固溶了至少一种选自钴、镉、锌、镁的元素的正极活性物质的电池，或正极糊状物中含有至少一种选自钇、镱、铟、铊、铋、钡、钙以及铍等元素的化合物的正极活性物质的电池，由于各自的物质效果和协同效应，使生成氧的过电压上升；抑制了生成氧的反应；并进一步提高了高温气氛中的充电效率。通过具有上述结晶性的氢氧化镍与各种添加剂的组合，提供了在较广温度范围内使用寿命较长的碱性蓄电池。

以下对本发明的蓄电池的实施例进行说明。

实施例 1

用于本实施例的蓄电池的镍正极的制造方法概述如图 4 所示。本实施例所用的氢氧化镍是将硫酸镍水溶液和氢氧化钠水溶液混合后制成的。为了使其中的镍等金属离子稳定化，还添加了作为配位剂的氨。用氢氧化钠水溶液处理制得的氢氧化镍以除去氢氧化镍中的硫酸离子等不纯物，然后水洗、干燥。这样处理后得到的氢氧化镍粉末的平均粒径约为 $10\mu\text{m}$ ，呈球状。为了控制氢氧化镍的结晶性，可以调整原料溶液的浓度、混合比、氨的添加量、温度以及 pH，制成各种不同的氢氧化镍。表 1 所示的是通过所得的各种氢氧化镍的 X 射线衍射测定，获得的半宽度以及峰强度的物性值。X 射线衍射测定使用的是理学电机制造的ガイガーフレックス RAD-IIIA，管电压为 40kV，管电流为 40mA，狭缝的 DS/SS 为 1 度，RS 为 0.3mm，使用的靶/单色光镜为 Cu/C。图 2 表示的是 X 射线衍射测定结果中的一例。表 1 所示的各种氢氧化镍的物理性质。DS 表示发散狭缝(divergence slit)，SS 表示散射狭缝(scatter slit)，RS 表示接收狭缝(receiving slit)。

表 1. 各种氢氧化镍的物理性质

No.	(001)面的半宽度	(001)面的(峰强度/半宽度)
1	0.70	9000
2	0.70	10000
3	0.65	9000
4	0.65	10000
5	0.65	11000
6	0.60	9000

使用了本实施例的氢氧化镍粉末的镍正极是经过以下各步制成的。按照重量比为 100：7：5：3 的比例混合制得的氢氧化镍粉末、钴粉末、氢氧化钴粉末和氧化锌粉末。在这些混合物中添加水，研合，制成糊状物。然后，将这种糊状

THIS PAGE BLANK (USPTO)

混合物填充到作为导电性载体的孔隙率为 95 %、表面密度为 300g/cm^2 的发泡状镍多孔体中，使之干燥。接着，对其加压或压延，制得片状成型物。根据规定的尺寸(厚度: 0.5mm, 宽度: 35mm, 长度: 110mm)将其切断, 制成具有 1000mAh 的理论容量的各种镍正极。所用的载体较好的是发泡状镍多孔体, 但对其没有限定, 也可以使用具有导电性的基材。

用上述制得的各种正极, 制成正极的电池容量被限定, 而理论容量为 1000mAh 的 AA 密闭型镍·氢蓄电池。制成的电池的构造如图 3 所示。

图 3 中, 负极 1 使用的是吸藏氢的合金($\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$, Mm 为稀土金属混合物)。镍正极 2 使用的是上述制得的活性物质。在这些片状的负极 1 与镍正极 2 之间插入被磺化的聚丙烯隔离物, 卷成旋涡状, 再插入带有负极端子的外壳 4 中。然后, 在外壳 4 中注入 2.0cm^3 在比重为 1.3 的氢氧化钾水溶液中溶解了 20g/L 氢氧化锂的碱性电解液。接着, 将装有安全阀 6 的封口板 7 插入绝缘密封圈 8, 这样就把外壳 4 的开口部封住了。此外, 正极 2 与封口板 7 通过正极集电体 9 互相电连通, 在封口板 7 上形成正极端子 5。

利用表 1 所示的各种氢氧化镍制得的正极制成各种电池, 调查这些正极活性物质的利用率。把电池分别放置在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 这些不同的温度气氛中, 以 0.1C 的充电率充电 15 小时。然后, 再在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度气氛中放置 3 小时。接着, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度气氛中以 0.2C 的放电率, 放电至 1.0V 。在以上条件下进行充电和放电的各种电池在各温度气氛中的 2 次循环的放电容量如表 2 所示。

表 2
在各种温度充电时的 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 温度环境下的放电容量

No.	$25\text{ }^\circ\text{C}$ mAh	$35\text{ }^\circ\text{C}$ mAh	$45\text{ }^\circ\text{C}$ mAh	$55\text{ }^\circ\text{C}$ mAh
1	960	940	450	280
2	955	935	445	275
3	965	945	445	270
4	960	945	580	480
5	970	945	585	490
6	960	940	455	300

如表 2 所示, 使用了(001)面的半宽度在 0.7 度以上、(001)面的(峰强度/半宽度)值在 10,000 以下的氢氧化镍的电池(表 2 中的试样 No.1、2、3、6)在高温气氛中, 特别在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度气氛中放电容量降低。对应于此, 使用了(001)面的半宽度在 0.65 度以下、(001)面的(峰强度/半宽度)值在 10,000 以上的氢氧化镍

的电池(表 2 中的试样 No.4、5)在高温气氛中的放电容量降低幅度较小。

然后, 在 25℃、35℃、45℃、55℃ 这些不同的温度气氛中, 以 1C 的充电率充电 1.3 小时, 再以 1C 的放电率放电至 1.0V。反复进行这样的充电与放电, 对应初期的放电容量判定 40 % 劣化时的电池寿命。对电池循环使用寿命的调查
5 结果如表 3 所示。

表 3
各种温度下的循环使用寿命试验

No.	25℃循环	35℃循环	45℃循环	55℃循环
1	550	530	500	400
2	540	525	495	395
3	545	540	505	400
4	750	745	720	695
5	740	740	705	690
6	580	585	555	450

如表 3 所示, (001)面的半宽度在 0.69 度以下的试样(试样 No.3、4、5、6)
10 与 0.70 度以上的试样(试样 No.1、2)相比, 其在高温下的劣化较少。特别是(001)面的(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的试样(试样 No.4、5)在以上所有温度气氛中的循环使用寿命都有所提高, 而且, 充电放电反应都能够均一进行。

如上所述, 使用了(001)面的半宽度在 0.69 度以下的氢氧化镍粉末的电池在
15 高温气氛中的寿命有所延长。使用具有(001)面的半宽度在 0.69 度以下、且(峰强度/半宽度)值在 9,500 以上的结晶性的氢氧化镍后, 获得了高温气氛中容量降低较少, 且能够反复进行充电放电的使用寿命较长的电池。

特别好的是使用具有(001)面的半宽度在 0.65 度以下、而且(峰强度/半宽度)值在 10,000 以上的结晶性的氢氧化镍。

此外, 如本实施例所述的, 即使是不含有其他添加剂的电极也能够获得上述
20 的良好效果。即在电极的组成中, 能够增加相当于减少了的添加剂量的氢氧化镍的量, 其结果是上述效果更加明显。

实施例 2

所用的氢氧化镍是固溶了钴以及锌的球状氢氧化镍粉末($\text{Co/Zn} = 1.5/4$), 使用
25 表 4 所示的各种添加剂, 按照 100: 7: 5: 3: 1 的重量比混合氢氧化镍粉末、钴粉末、氢氧化钴粉末、氧化锌粉末以及各种添加剂。利用这些材料制成与实施例 1 同样的正极板。然后利用以上的各种正极板制成各种电池, 进行与实施例 1 相同的试验。所用的氢氧化镍 X 射线衍射测定的(001)面的半宽度为 0.65 度。

峰强度/半宽度为 11,000 . 使用了各种正极板制成的电池的试验结果如表 4 所示.

表 4
在加入添加剂与各种温度条件下充电时的
25 ℃ 温度环境下的放电容量

No.	添加剂	25 ℃ mAh	35 ℃ mAh	45 ℃ mAh	55 ℃ mAh
7	没有	970	945	585	490
8	Y ₂ O ₃	965	945	900	850
9	Y(OH) ₃	970	955	905	840
10	Yb ₂ O ₃	960	950	895	845
11	Er ₂ O ₃	965	940	900	840
12	In ₂ O ₃	970	945	895	835
13	Sb ₂ O ₄	965	950	905	840
14	BaSO ₄	970	950	900	835
15	Ca(OH) ₂	970	955	895	835
16	BeO	965	945	900	825

如表 4 所示, 使用了在氢氧化钠中添加了代表钇、镱、铟、铪、铈、钇、钙以及铍的化合物的 Y₂O₃、Y(OH)₃、Er₂O₃、In₂O₃、Sb₂O₃、BaSO₄、Ca(OH)₂ 以及 BeO 的正极活性物质的电池在 45 ℃ 以上温度气氛中的容量有所增加.

然后, 在 25 ℃、35 ℃、45 ℃、55 ℃ 这些不同的温度气氛中, 以 1C 的充电率充电 1.3 小时, 再以 1C 的放电率放电至 1.0V . 反复进行这样的充电与放电, 对应初期的放电容量判定 40 % 劣化时的电池寿命. 对电池循环使用寿命的调查结果如表 5 所示.

表 5

在加入添加剂与各种温度条件下充电时的
25℃温度环境下的循环使用寿命试验

No.	25℃循环	35℃循环	45℃循环	55℃循环
7	740	740	705	690
8	880	860	800	780
9	870	855	795	775
10	875	860	800	760
11	880	870	805	775
12	900	880	810	765
13	890	870	800	780
14	885	875	795	755
15	875	860	805	765
16	890	875	800	770

5 如表 5 所示, 全部试样的电池在 25℃-55℃ 的全部温度气氛中其循环使用寿命都有所提高, 而且, 进行均一地充电放电反应。

如上所示, 使用了包含具有规定结晶性的氢氧化镍与添加剂的正极活性物质后, 能够制得在较广温度气氛中容量稳定的使用寿命较长的电池。

而且, 本实施例中使用的是固溶了钴以及锌的氢氧化镍, 使用固溶了镉、镁的氢氧化镍的电池也能够获得同样的效果。所用的添加剂为 Y_2O_3 、 $Y(OH)_3$ 、 Er_2O_3 、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $BaSO_4$ 、 $Ca(OH)_2$ 以及 BeO , 使用了其他的钇、镱、铟、铊、铋、钡、钙以及铍的化合物的电池也能够获得同样的效果。

此外, 固溶了钴、镉、锌、镁等元素的氢氧化镍是通过在混合 $NiSO_4$ 水溶液与 $NaOH$ 水溶液的过程中, 添加它们的 SO_4 盐制得。

15 如上所述, 利用本发明的构成, 获得了具有在较广温度范围内能够得到高容量、充电与放电的循环使用寿命能够延长等良好性能的碱性蓄电池用镍电极活性物质、使用了此活性物质的镍正极以及使用了这种镍正极的蓄电池。

而且, 通过使用本发明的特殊的氢氧化镍粉末, 即使是不加添加剂的电极也能够获得与上述同样的效果, 所以, 在活性物质的组成中, 能够增加相当于减少
20 了的添加剂量的氢氧化镍的量, 其结果是, 上述的效果更加明显。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

